

Объединяя оба рассмотренных случая, мы вправе утверждать, что *при квазистатическом переходе системы в смежное состояние система производит работу, большую, чем при любом нестатическом смещении в то же состояние*; при этом о производстве работы мы говорим, конечно, в алгебраическом смысле, т. е., если требуется затрата работы, то квазистатический процесс наиболее выгоден, так как сопряжен с меньшей затратой работы.

3.23. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы в формулировках Бертелло и Нернста

Теперь, пользуясь установленными понятиями, перейдем к рассмотрению принципа, или, вернее, двух тесно связанных друг с другом принципов, сыгравших довольно большую роль в историческом развитии химической термодинамики и являющихся, как будет показано в одной из следующих глав, более рациональной основой теории потенциалов, чем постулаты Гиббса. Я имею в виду принцип максимальной работы и близкий к нему по содержанию принцип положительной работы. Подготовительной ступенью к ним исторически послужил принцип Бертелло, согласно которому самопроизвольными процессами являются процессы экзотермические и согласно которому тенденция к осуществлению данного процесса в системе тем более велика, чем больше количество выделяемого в процессе тепла.

По Бертелло, это положение должно было служить исходной предпосылкой для учения о химическом сродстве. Принцип Бертелло в той формулировке, в которой его защищал Бертелло и в которой я его привел, как известно, не верен. Тем не менее большой материал термохимии послужил Бертелло для обоснования приведенного принципа и, несмотря на неправильность этого принципа, казалось, подтверждал его. Это объясняется тем, что в основе рассуждений, приводящих к принципу Бертелло, лежит, вообще говоря, верная идея, но выводы, сделанные Бертелло, ошибочны.

Будем исходить из положения, что в изолированной системе самопроизвольно может возникнуть только такой процесс, который приводит к возрастанию энтропии. Можно сказать, что тенденция к протеканию того или иного процесса в изолированной системе тем более велика, чем больше при этом возрастает энтропия. Например, если в изолированной системе имеется возможность протекания сразу нескольких химических реакций, то осуществившейся или доминирующей окажется та реакция, которая приведет к наибольшему возрастанию энтропии.

Но что может служить мерой роста энтропии системы? Часто такой мерой служит повышение температуры. Конечно, повышение температуры не является единственной мерой возрастания энтропии. При неизменной температуре энтропия может возрастать вследствие возрастания объема, занятого веществом, как это имеет место, например, при изотермическом расширении газа. Энтропия может изменяться в связи с изменением концентрации веществ, входящих в систему. Но среди факторов, определяющих рост энтропии, повышение температуры часто является главнейшим фактором, в особенности, если объем системы по условиям опыта неизменен. Когда в изолированной системе, имеющей неизменный объем, может протекать несколько реакций, то обычно та реакция, которая дает наибольшее повышение температуры, приводит к наибольшему возрастанию энтропии системы. Стало быть, тенденция к самопроизвольному протеканию той или иной реакции тем более велика, чем большее повышение температуры дает эта реакция, протекая в изолированной системе при неизменном объеме. Очевидно, что при прочих равных условиях (в частности, при одинаковых теплоемкостях), чем выше могла бы подняться температура изолированной системы, тем большее количество тепла могла бы отдать эта система, если бы она была помещена в термостат. Поэтому-то и оказывается, что часто тенденция к самопроизволь-

ному протеканию реакции тем более велика, чем большее количество тепла выделяется при этой реакции.

Естественно поэтому, что принцип Бертелло, вообще говоря, довольно хорошо оправдывается, когда речь идет о реакциях, протекающих в неизменном объеме, когда при этом различные факторы, влияющие независимо от температуры на энтропию, по возможности исключены и когда сравнивают системы с примерно одинаковыми удельными теплоемкостями. Но обращаясь к процессам типа испарения, растворения, кристаллизации и к реакциям, тепловые эффекты которых близки по величине к теплотам фазовых превращений, осложняющих ход реакций, мы сразу наталкиваемся на множество исключений из принципа Бертелло. Это понятно, так как в данном случае главенствующее влияние на энтропию химической системы оказывают как раз те факторы (например, изменение объема и изменение концентраций компонентов), которые, желая обосновать принцип Бертелло, мы принуждены были игнорировать.

Нернст предложил следующую формулировку принципа положительной работы («Теоретическая химия», 5-е изд., 1907): в природе сами собой могут происходить только такие процессы, при которых может быть получена положительная работа. Здесь содержание принципа положительной работы передано уже в более точном виде, но все же еще не безусловно, так как возможны различные толкования приведенного утверждения и, в частности, такие, которые могут привести к неправильным результатам. Ниже будет показано, в каких коррективах нуждается процитированное утверждение Нернста и как оно может быть выведено из теоремы возрастания энтропии или непосредственно из основного, термодинамического, неравенства.

3.24. Принцип максимальной работы и принцип положительной работы для термостатных процессов

Мне кажется, что нельзя указать безусловно строгую формулировку принципа положительной работы, так же как и весьма близкого к нему по содержанию принципа максимальной работы, не расчленив каждый из них на два самостоятельных положения, из которых первое относится к системе, сопряженной с термостатом, второе — к адиабатной системе. Проще эта задача разрешается для системы, сопряженной с термостатом.

Назовем изучаемую систему *основной системой* и представим себе, что она расположена внутри обширного термостата, имеющего весьма большую массу сравнительно с массой основной системы. Пусть в основной системе самопроизвольно возникает какой-либо процесс, например химическая реакция; этот процесс влечет за собой переход основной системы к неравновесному состоянию и создает тенденцию к повышению или понижению температуры; но благодаря тому, что обеспечен теплообмен между основной системой и термостатом, температура будет выравниваться с температурой термостата, причем, поскольку масса термостата весьма велика, то, какой бы процесс ни произошел в основной системе, температуру термостата мы вправе считать неизменной. Условимся процессы такого рода называть *термостатными*. В названии мы предусматриваем существенное отличие такого процесса от изотермического; в случае термостатного процесса не накладывается никаких ограничений на протекание процесса в смысле его равновесности или неравновесности; процесс этот может оказаться во всех стадиях неравновесным и благодаря температурным градиентам может сопровождаться местными повышениями или понижениями температуры в отдельных участках основной системы, но очевидно, что со временем вся основная система приобретает ту же температуру, которую она имела вначале и которую имеет термостат.